

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-107878

⑫ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
D 21 H 1/22

識別記号

庁内整理番号
6906-2H
7921-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 記録用紙

⑮ 特 願 昭55-184680

⑯ 出 願 昭55(1980)12月25日

⑰ 発 明 者 宮本成彦
東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑱ 発 明 者 渡辺義信

東京都葛飾区東金町一丁目4番
1号三菱製紙株式会社中央研究
所内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目4
番2号

⑳ 代 理 人 本木正也

明 細 書

1. 発明の名称

記録用紙

2. 特許請求の範囲

1. 支持体表面に、屈折率1.44～1.55の無機質微粉末の膜から選ばれた少なくとも一種の感光性改良剤、合成シリカ及び水性高分子塗布剤を含有する被覆層を設けることを特徴とする記録用紙。

2. 屈折率1.44～1.55の無機質微粉末が、ガラス粉、ケイ石粉、コロイダルシリカである特許請求の範囲第一項記載の記録用紙。

3. 感光性改良剤と合成シリカの比率が5:95～50:50の範囲である特許請求の範囲第一項記載の記録用紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録用紙に関するものであり、特に画像密度が高く、画像の色調が鮮明で、解像度が高く、かつ、感光性の良好な

多色記録に適したインクジェット記録用紙に関するものである。

近年、インクジェット記録方式は高速印字、低騒音性、記録パターンの融通性及び多色印字が容易である等の特徴として、情報機器をはじめとして、種々の用途に於いて優れた地位を有するものである。更に多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して通色なく、製版が不要であり、作成部数が少ない場合には通常の製版方式による多色印刷より安価なことから、インクジェット方式を単なる記録用途にとどめず、多色印刷の分野にまで応用する試みがある。

一般の印刷に使用されるアート紙やコート紙はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録終了後もインクが長時間表面に残り、取扱い者が触れたり、装置の一部に触れたりして、記録面がこすられた場合、残存インクで画像が汚れる。又、高濃度画像部では、多量に付着したインクが吸収されないまま乾せし、或は

流れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録シートとしては、濃度の高い、鮮明な画像がられ、しかも、インクの吸収が早くてインクの流れ出しなどが起らないこと、加えて、該シート面上でのインクドットの横方向への拡散を抑制し解像度をあげることが同時に要求される。

しかるに、本来インクの吸収性と解像度、つまりインクの横方向への拡散と言った特性は吸収性が高くなれば横方向への拡散も増大し、これを制約すれば、吸収性自体も減少すると言った相矛盾する特性であることは自明である。これらを解決するために、紙のサイズ性を調整したり、比表面積の大きな原料、例えばクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸ホルマリン樹脂等を抄込む等で、ある程度のインクジェット適性を持たせたものが提供されているが、これらの殆どのものは、上記インクジェット適性のうちの一面分は満足するものの、画像の色調の鮮明さや、通常のオフセット印刷のような多色印

刷にみられる見栄えのする画像を得ることは出来ない。

更にインク吸収性のよい原料、例えば非晶質シリカ粉末等を塗布したインクジェット記録用紙の例が特開昭55-51583に開示され、又特公昭53-790には微粉ケイ酸を塗布した光學読取りバーコード印刷用紙が開示されているが、これらを記録用紙として用いた場合は、画像の色調の鮮明さや、吸収速度は得られるものの、鉛筆による筆記性に劣り記録用紙としては不満足なものである。

ここに本発明者は、インク吸収性、インクドットの横方向への拡散及び多色記録の画像の鮮明さや、仕上りの視覚効果等を低下させることなく、鉛筆による筆記性を改良するためには、記録シート表面に適用される原料の種類、塗布剤等の選択が重要であるとの知見に基づき、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、支持体表面に、屈折率1.44～1.55の無機質微粉末の群から選ばれた少なく

とも一種の筆記性改良剤及び合成シリカを混合した合成原料に対して、これを塗布するために、水性高分子塗布剤を含む被覆層を設けることにより、上述したようなインクジェット適性を低下させることなく、鉛筆による筆記性を改良出来ることを見出したものである。

屈折率1.44～1.55の無機質微粉末以外の白色微粉末、例えばカオリンクレー、直方炭酸カルシウム、炭酸^性炭酸カルシウム、酸化チタン、炭酸バリウム、タルク、炭酸ホルマリン樹脂粉末等は、筆記性改良効果はあるがインクジェット適性、特に多色記録の画像の鮮明さを低下させるので好ましくない。

被覆層中に、屈折率1.44～1.55の無機質微粉末の群から選ばれた少なくとも一種の原料を含むことによって、インクジェット適性、特に多色記録の画像の鮮明さを失わずに鉛筆による筆記性を改良出来る。それがいかなる理由によるか理由は明かではないが、合成シリカの屈折率が製造方法によっても多少異なる

が、大抵1.45～1.55の範囲であるため、これと併用する筆記性改良剤の屈折率を同じ範囲のものとすることによって不透明層を減らし、吸収されたインクの色再現性がよくなる。つまり屈折率の異なる原料が同一面にある場合は光の散乱がより起り、インクの色が白っぽくなり鮮明な画像が得られないが、屈折率のはば同じものを使用することによって、この余分な光の散乱がなくなり、はじめてインクの色を鮮明さを保ったまま筆記性を改良することが出来たと考えられる。

本発明に使用される屈折率1.44～1.55の無機質微粉末の筆記性改良剤としては、微粉末カラス粉、ケイ石粉、珪藻土、アルミナ、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、コロイダルシリカ等が使用できる。組成がシリカ主体である微粉末カラス粉、ケイ石粉、珪藻土、コロイダルシリカ等を使用するのが、本発明の実施に最も適している。

本発明で使用される合成シリカとは、微粉シリ

カとも呼ばれ、数種の無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムを指す。これらのおもな製法は

- (1) 乾式法（四塩化ケイ素の熱分解による）
 - (2) 湿式法（ケイ酸ナトリウムの、酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などの熱分解による沈澱生成）
 - (3) エーロゲル法（アルコールのような有機液体とシリカゲルをオートクレーブ中で加熱）
- の3法に大別される。乾式法による微粉シリカは屈折率 1.55、湿式法による微粉シリカは屈折率 1.45～1.46、エーロゲル法による微粉シリカは屈折率 1.45～1.46、ケイ酸カルシウムは屈折率 1.45～1.47 である。

水性高分子塗着剤としては、例えば、酸化顔料、エーテル化顔料、エステル化顔料、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレ

イン酸樹脂、過 のスチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラタックス、アクリン酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラタックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラタックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシ基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラタックス、メラミン樹脂等の熱硬化合成樹脂系塗着剤等が用いられる。これらの塗着剤は無料100部に対して2部～50部、好ましくは5部～30部用いれば充分であるが顔料の結着に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし100部以上の塗着剤を用いると被覆層のインク吸収性を阻害することもあり、あまり好ましくない。

更に必要ならば顔料分散剤、粘剤、流動変性剤、消泡剤、和泡剤、触媒剤、着色剤等を適宜配合することは特性を損なわない限り何ら差し支えない。

本発明の塗工機としては、一般に顔料塗被底の製造に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、チャンブレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター等いづれも適用出来る。塗被量は通常 0.5 g/m²～40 g/m²、好ましくは5 g/m²～30 g/m²である。

塗布後の乾燥は通常の乾燥方法、例えばガスヒーター、電気ヒーター、熱気加熱ヒーター、熱風加熱等の各種方式で、乾燥して、塗布シートを作る。

支持体としては、適度のサイジングを施した紙や、無サイズ紙、さらには熱可塑性合成樹脂フィルム等が使用でき、その材質に特に制限はないが、熱可塑性合成樹脂フィルムとしては、通常ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース等が用いられる。支持体に塗被層を設けただけのシートは、平滑性、解像度に劣り、イン

クジェットによる多色記録後の画像が今一つ見栄えがしないし、最少の塗着剤量で充分なる塗被層強度を得ることが出来ない。したがって前述のように塗布、乾燥後、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性及び塗被層強度を与えることによりインクジェット画像の仕上りをよくすることが可能である。スーパーカレンダー装置は比較的高ニップ圧力の 200 mm 前後の圧力でスチール仕上ロールの温度 70℃前後で使用される。グロスカレンダーにより紙面を仕上げる方法は紙面に一時的な可屈状態を起させる温度条件下で研番仕上げドラムに塗被層を押し付けて仕上げるものであり、グロスカレンダーの条件はスーパーカレンダーに比較して一般に低く 90 mm 前後であり、温度条件は 150℃前後と高い条件で使用される。この為、スーパーカレンダー加工は塗被層を圧縮しかつ緻密にするためインクジェット適性の要素の一つであるインク吸収性を若干低下さ

せる。これに対して、グロスカレンダー加工は表面中に可塑性の一時的状态を起させて、これにより高質を過度に圧縮することなく、高度の仕上げが得られるため、よりかさ高の塗被層が得られ、このかさ高さがインクの吸収性をより与えるため本発明の目的のためには望ましい。

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び％は重量部及び重量％を意味する。

以下に実施例中の諸物性値の測定方法を示す。

(ウ) インク吸収速度

インクジェット用水性インクのインク濃

0.0006 ml を表面に付着させた瞬間から全部が吸収されるまでの時間を顕微鏡下で測定した。(秒) 3秒以下なら、インクジェット用紙として実質上問題ない。

(四) 発色性

シアシ、マゼンダ、イエロー、ブラックの4色の水性インクをインクジェット装置で印

字したものについて、その色の鮮明さを肉眼で観察し判定した。×→△→○になるに従い、色の鮮明さは増す。△以上なら、インクジェット用紙として実質上問題ない。

(ウ) 塗被層強度

塗被層の表面強度をRI印刷適性試験機(明製作所製)を用いて試料を一定のタックをもつインクで印刷し、その試料表面の塗被層のむけを視感判定した。

○→×になる程塗被層強度が弱くなる。

(ウ) 筆記性

HBの鉛筆で文字を書き、強く薄くしか書けない場合を×、普通に書ける場合を○とした。△以上なら実質上、筆記性を有するといえる。

(ウ) 解像度

インクジェット用水性インクの直径100 μ mのインク滴を表面に付着させ、吸収された後でインク滴の印した面積を測定して直径を算出した(μ m)。直径が小さい程解像度が良好である。

通常350 μ m以下なら、インクジェット用紙として問題ない。特に高解像力の要求されるインクジェット用紙は、250 μ m以下であることが好ましい。

実施例1.

LBKP 90 部、NBKP10部を、塩水度410 ml に溶解しタルク7部、ケン化ロジン 0.6 部、硬脂酸バンド2.2部を添加して、坪量63 g/m²の原紙を長調抄紙機で抄紙し、サイズプレスで酸化澱粉を固形分で2 g/m²付着させ塗工用原紙を得た。

合成シリカ(多木化学製ピタシール15J0) 70 部、コロイダルシリカ(日産化学工業製スノーテックヌー30、30%品、屈折率1.46)を固形分で30部、水195部に分散して、固形分27.4%のスラリーとした。これに10%に溶解したポリビニルアルコール(クラレ製PVA117)を100部加えてよく攪拌して固形分23.7%の塗布液を調製した。

前述の原紙に塗布液を片面12 g/m²エアナイ

フオーターで塗布、乾燥し、スーパーカレンダーを通して平滑にして記録用紙を得た。

実施例2

実施例1の塗布液調製に用いたコロイダルシリカの代りにケイ石粉(市川鉱業製SF-35 屈折率1.54)を使用し、分散用の水を265部使用した他は全く実施例1と同様にして、記録用紙を得た。

実施例3~6

合成シリカ(多木化学製ピタシール1500)とガラス粉(日本硝子工業製CCF-325、屈折率1.54)を表1に示した割合で混合し、この混合原料100部に対して水265部を加えて分散し、固形分27.4%のスラリーとした。これに20%に溶解したポリビニルアルコール(クラレ製PVA105)を100部加えてよく攪拌して固形分25.8%の塗布液を調製した。

実施例によるインクジェット通性は重記性が良好で解像度及び発色性に優れていた。

表 1.

原料	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	実施例6
合成シリカ	95	80	55	100	49
ガラス粉	5	20	45	0	60

実施例1の原紙に塗布量を片面15g/㎡ エアーナイフコーターで塗布、乾燥し、スーパーカレンダーを通して平滑にして記録用紙とした。

実施例1, 2, 3, 4, 5, 6、比較例1の記録用紙について、インクジェット通性を測定した結果を表2に示す。

表 2

項目 原料	インク吸収速度 (秒)	発色性	重層 強度	重記性	解像度 (dpi)
実施例1	0.5>	○	○	○	156
実施例2	0.5>	○	○	○	145
実施例3	0.5>	○	○	△	135
実施例4	0.5>	○	○	○	148
実施例5	0.5>	○	○	○	155
比較例1	0.5>	○	○	×	130
実施例6	0.8	△	○	○	180